

008407101

WPI Acc No: 1990-294102/199039

Anisotropically electroconductive and thermally conductive adhesive co - comprises insulating adhesive components, conductive fillers and insulating heat conductive fillers

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2206670	A	19900816	JP 8927107	A	19890206	199039 B

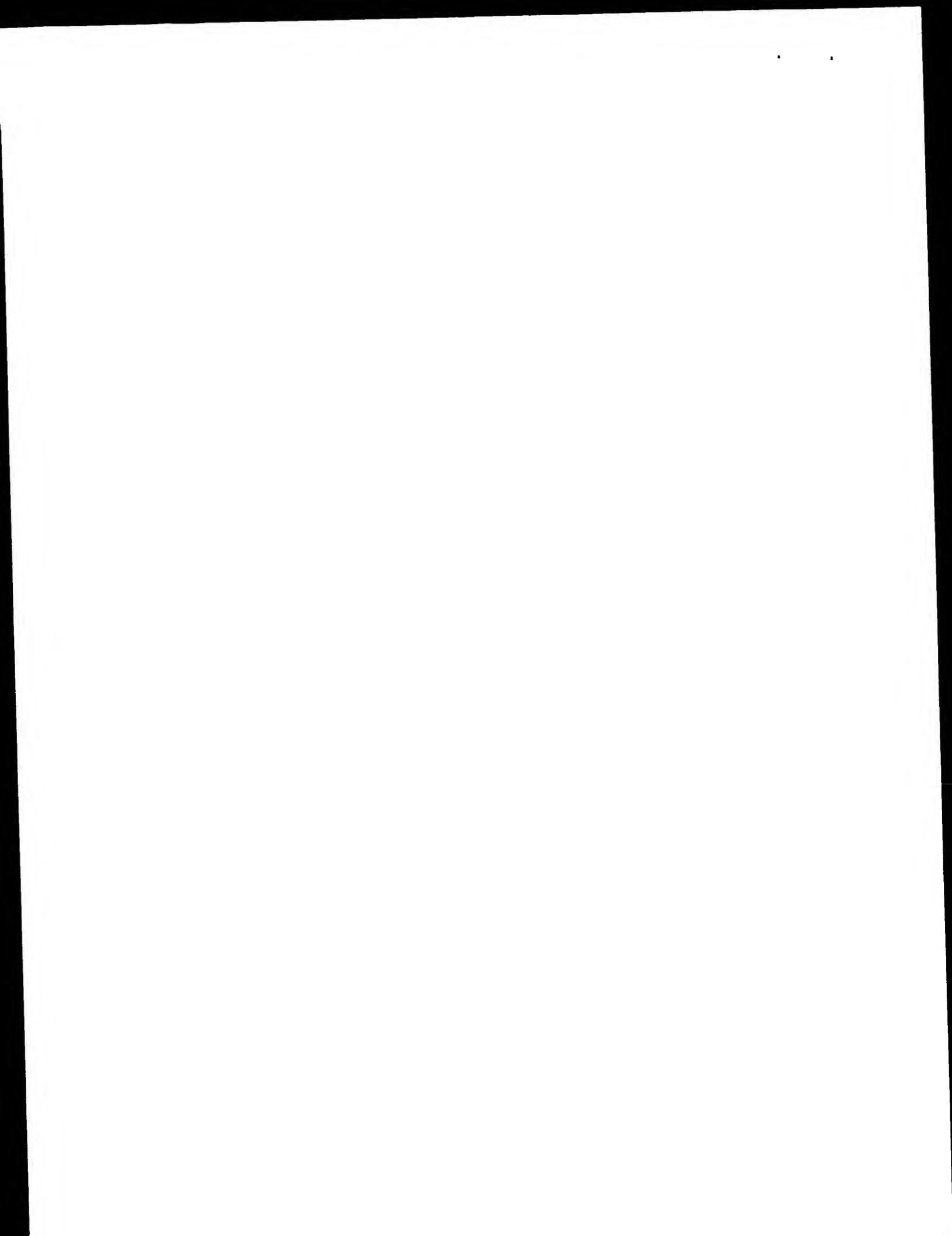
Priority Applications (No Type Date): JP 8927107 A 19890206

Abstract (Basic): JP 2206670 A

In an adhesive compsn. for circuit connection consisting of at least one each of (A) insulating adhesive components, (B) conductive fillers, and (C) insulating heat fillers, (C) satisfies the conditions below and is contained in amt. 3-50 vol.%. (I) (C) has an average particle dia. of 1 millimicron m-50 micron m and its ratio w.r.t. to (B) is 0.02-0.95. (II) (C) has a heat transfer coefft. larger than 0.001-cal/cm.s. deg.C. (III) (C) has a specific vol. resistivity above 1×10^{18} ohm.cm. An adhesive film based on the compsn. for circuit connection is also new.

(A) may comprise at least one of synthetic and natural resins and rubbers, tackifiers, adhesion modifiers, and other additives. Examples of (B) are carbon, graphite, and powdered metals and their oxides. Examples of (C) are Si₃N₄, BN, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, MgO, Al₂O₃, and SiO₂.

USE/ADVANTAGE - The compsn. or film is suitable for bonding integrated circuits nad display elements with circuit boards or bonding electric circuits with lead wires. It prevents bonded parts from heating and has good electroconductivity in addn. to fundamental adhesive properties. (6pp Dwg.No.0/0)



⑯ 公開特許公報 (A)

平2-206670

⑤Int.Cl.⁵C 09 J 9/02
7/02
H 01 B 1/20

識別記号

J A R
J K F A
J L H B
D

庁内整理番号

7038-4 J
7038-4 J
7038-4 J
7364-5 G

④公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

④発明の名称 異方導電性を有する回路接続用熱伝導性接着剤組成物及び熱伝導性接着フィルム

②特 願 平1-27107

②出 願 平1(1989)2月6日

⑦発明者 武藤 州輝 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社
五所宮工場内

⑦発明者 小林 宏治 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社
五所宮工場内

⑦出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑦代理人 弁理士 廣瀬 章

明細書

1. 発明の名称

異方導電性を有する回路接続用熱伝導性接着剤組成物及び熱伝導性接着フィルム

2. 特許請求の範囲

1. 絶縁性の接着剤成分、導電性フィラー及び絶縁性のある熱伝導性フィラーからなる回路接続用の接着剤組成物において、該熱伝導性フィラーが下記の(イ)～(ハ)の条件を満足するものであり、かつ該熱伝導性フィラーを3～50体積%含有することを特徴とする回路接続用接着剤組成物。

(イ) 平均粒径が1m μ m～50 μ mであり、かつ、導電性フィラーの平均粒径に対する比が0.02～0.95の範囲であること、

(ロ) 熱伝導率が0.001cal/cm \cdot sec \cdot $^{\circ}$ C以上であること、及び

(ハ) 体積固有抵抗が1×10 10 Ω \cdot cm以上であること。

2. 絶縁性の接着剤成分、導電性フィラー及び絶縁性のある熱伝導性フィラーからなる回路接続用の接着フィルムにおいて、該熱伝導性フィラーが下記の(イ)～(ハ)の条件を満足するものであり、かつ該熱伝導性フィラーを3～50体積%含有することを特徴とする回路接続用接着フィルム。

(イ) 平均粒径が1m μ m～50 μ mであり、かつ、導電性フィラーの平均粒径に対する比が0.02～0.95の範囲であること、

(ロ) 熱伝導率が0.001cal/cm \cdot sec \cdot $^{\circ}$ C以上であること、及び

(ハ) 体積固有抵抗が1×10 10 Ω \cdot cm以上であること。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は回路の接続に用いられる接着剤組成物及びこの組成物よりなる接着フィルムに関する。

(ハ) 体積固有抵抗が1×10 10 Ω \cdot cm以上であること。

(従来の技術)

従来より集積回路類の配線基板への接続、表示素子類の配線基板への接続、電気回路とリードとの接続等のように、接続端子が相対峙して細かいピッチで並んでいる回路の接続法として、絶縁性の接着剤中に導電性フィラーを所定量含有せしめ、接着すべき回路間に介在させ、加熱加圧もしくは加圧により、回路の厚み方向に導電性を得ることができると同時に隣接回路間に絶縁性を得ることのできる、微細回路の接続用の膜状物や接着剤を用いる方法が知られている。

このような方法の例としては、例えば特開昭51-20941号公報、特開昭51-21192号公報、特開昭55-104007号公報、特開昭62-188184号公報等により提案されている方法が挙げられる。これらの方法における基本思想は、相対峙する回路間に金属粒子等の導電材料を含む異方導電性の接続部材を設け、加熱加圧又は加圧手段を用いる事によって、回路間の電

気的接続と同時に隣接回路間に絶縁性を付与し、相対峙する回路を接着固定するということにあり、いわゆる異方導電接続材料による方法である。

しかしながらこれらの方法においては、回路間の導通は主として導電性フィラーの接触によって得られるものであり、はんだ接続のような低抵抗が得られないこと、また経時変化により回路間に接触した導電性フィラーの接触部が僅かずつゆるみ抵抗が増大する欠点を有している。これらの方々は、可撓性回路基板と液晶表示素子の接続に用いられており、接続部にかかる電圧(DC 15V以下)電流(約1μA)が低いため、発熱の問題は発生していなかった。しかしながら、近年電源回路の接続、エレクトロルミネッセンスとの接続、プリンタ用サーマルヘッドの接続、ICやLSIチップの接続等への利用が検討され始めてきた。これらの多くは、電圧或いは、電流が高いため、発熱により接続信頼性を低下してしまう要因となっている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、回路接続部の温度上昇の抑制効果に優れた、異方導電性を有する回路接続用熱伝導性接着剤組成物及びそれを用いた回路接続用熱伝導性接着フィルムを提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明の接着剤組成物は、絶縁性の接着剤成分、導電性フィラー及び絶縁性のある熱伝導性フィラーからなる回路接続用の接着剤組成物において、該熱伝導性フィラーが下記の(イ)～(ハ)の条件を満足するものであり、かつ該熱伝導性フィラーを3～50体積%含有することを特徴とする。

(イ) 平均粒径が1mμm～50μmであり、かつ、導電性フィラーの平均粒径に対する比が0.02～0.95の範囲であること、

(ロ) 热伝導率が0.001cal/cm·sec·°C以上であること、及び

(ハ) 体積固有抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であること。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる前記接着剤成分としては、基本的には絶縁性を示す熱可塑性接着剤、及び熱硬化性、光硬化性、電子線硬化性、温氣硬化性、嫌気硬化性接着剤などの硬化型の接着剤が適用可能であるが特に、熱可塑性や熱硬化性、光硬化性のものが取り易く好適である。また、これらの接着剤中には、各種調整剤としての、粘着付与剤、粘着性調整剤、架橋剤、老化防止剤、分散剤等が用いられても良い。

これら接着剤成分に用いられる基材を、限定ではなく単に例示の目的で示すと、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体変性物、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸塩共重合体、アクリル酸エステル系ゴム、ポリイソブチレン、アクリチックポリプロピレン、ポリビニルブチラール、アクリロニト

リループタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンプロック共重合体、スチレン-イソブレンプロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンプロック共重合体、ポリブタジエン、エチルセルロース、フェノキシ樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリビニルエーテル、ポリウレタン、ポリイソブレン、シリコーン系ゴム、ポリクロロブレン等の合成高分子化合物、合成ゴム類、天然ゴムなどの天然高分子化合物などを挙げることができる。これらは単独あるいは2種以上併用して用いることができる。

前記粘着付与剤としては、例えばジシクロペニタジエン樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、キシレン樹脂、テルベン-フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂等があり、これらを必要に応じて、単独あるいは2種以上併用して用いる。

前記粘着性調整剤としては、たとえばジオクチルフタレートをはじめとする各種可塑剤類等が代表的である。

系、アニオン系、両性のうち1種あるいは2種以上併用して用いることができる。

その他、各種のカップリング剤やキレート剤も接着剤成分に添加して使用することができる。

本発明において用いられる熱伝導性フィラーの物質名を、限定ではなく単に例示の目的で示すと、例えば、窒化ケイ素(Si_3N_4)、六方晶窒化ホウ素(hBN)、コーライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)、スピネル($MgO \cdot Al_2O_3$)、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、高強度ジルコニア(ZrO_2)、単斜晶ジルコニア(ZrO_2)、チタニア(TiO_2)、無定形シリカ(SiO_2)、石英(SiO_2)、シリカ(クリストバライト SiO_2)、マグネシア(MgO)、アルミナ(Al_2O_3)等の無機質系フィラー等を挙げることができる。これらは、単独で、あるいは2種以上併用して用いることができる。

本発明に用いられる熱伝導性フィラーは、下記の(イ)～(ハ)の条件を満足するものでなくてはならない。

(イ) 平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ でありかつ

前記架橋剤は、ポリマーの凝集力を高めることが必要な場合に用いられ、その例としてはポリマーの官能基と反応する多官能性物質などがあり、具体的には例えばポリイソシアネート、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、アミン類、酸無水物、過酸化物等が挙げられ、さらに光硬化性の場合の増感剤としてベンゾフェノン、ベンゾキノン等でも良い。

これらは、必要に応じて単独あるいは2種以上併用して用いられる。

前記老化防止剤は、接着剤の熱、酸素、光等に対する安定性を高めることが必要な場合に用いるもので、たとえば金属石ケン類を代表とする安定剤や、アルキルフェノール類などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤等があり、やはり必要に応じて単独あるいは2種以上併用して用いられる。

前記分散剤は、導電性フィラー粒子の分散性向上のために用いる場合がある。この例としては、例えば界面活性剤があり、ノニオン系、カチオン

導電性フィラーの平均粒径に対する比が $0.02 \sim 0.95$ の範囲であること、

(ロ) 热伝導率が $0.001\text{ cal/cm \cdot sec \cdot }^{\circ}\text{C}$ 以上であること、

(ハ) 体積固有抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であること。

熱伝導性フィラーの平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、分散性が急激に低下し不均一組成となり、また $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、熱伝導性フィラーの介在により導電性フィラーを偏平化できず、回路接続抵抗が大となり好ましくない。

熱伝導性フィラーの熱伝導率が $0.001\text{ cal/cm \cdot sec \cdot }^{\circ}\text{C}$ 未満では、接続部の温度上昇の抑制効果が充分でなく、好ましくない。

また、体積固有抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、回路基板を接続した際隣接する回路端子間での絶縁性が低下し、好ましくない。

本発明の接着剤組成物中における熱伝導性フィラーの量は、接着剤成分に対し、 $3 \sim 50$ 体積%とする。3体積%未満であると接続部の温度上昇

の抑制効果が充分でなく、また50体積%を超えると、製膜化が困難となるとともに回路接続の信頼性に劣り、好ましくない。

本発明に用いられる導電性フィラーとしては、カーボン、グラフィックを始めとして、各種の金属、金属酸化物等が適用できる。また、ガラス等の無機物や合成樹脂の表面に金属層を設けた物も本発明における導電性フィラーとして適用可能である。これら金属の例としては、Fe、Ni、Cr、Co、Al、Sb、Mo、Cu、Ag、Pt、Au等があり、これらの単体或いは、合金や酸化物などでも良く、これらの2種以上を複合して用いることも可能である。

なお、導電性フィラーの腐食防止の点からは、Au、Ag、Ni等が特に好ましく通用できる。

導電性フィラーの配合量は、特に限定はされないが、5～15体積%とすることが好ましい。

本発明の回路接続用接着フィルムは、上記の接着剤組成物をトルエン、MBK等の有材溶剤に溶かし、固形分として20～30重量%としたのち、ボトムリバースコーティングを用い、シリコーン処理離

形紙に10～40μmの厚みにコーティングし、フィルム化することにより得ることができる。

(作用)

この接着剤組成物中の各構成成分の作用関係を下記に示す。

すなわち接着剤成分は、回路との接着性を付与し、また導電性フィラー及び熱伝導性フィラーの保持体として作用するものと考えられる。導電性フィラーは、加圧により接続回路間での導電性を付与し、その添加量及び粒径の管理により隣接回路間での絶縁性を付与するものと考えられる。

熱伝導性フィラーは、回路接続間の熱伝導性を向上させる働きをし、電気部品として実装し、通電した際、接続部に発生した熱をフレキシブル配線板、配線基板等の電極例えば銅回路、そのめっき回路等を介して放熱させ、その結果接続部への蓄熱の防止効果が増進するものと考えられる。上記の作用により蓄熱量が低下するため、接着剤成分の軟化、変形等を防止することができ、接続信

頼性向上を図ることが可能となった。更に、相対する電極の接続時においては、熱伝導性フィラーが接着剤成分の熱伝導性を向上するため、厚み方向の熱伝達が急速に進み効率的な接続が可能となった。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～3及び比較例1

接着剤成分（〔A〕）としてソルブレンT-406（スチレン-1-ブタジエン-1-ステレンブロックコポリマー、旭化成工業株式会社商品名）及びYSポリスター（テルペンフェノール、安原油脂株式会社製商品名）を固形分の重量比で70対30として20%トルエン溶液とした。この溶液中に導電性フィラー（〔B〕）として、比重8.9、平均粒径5μmのニッケル123（カルボニルニッ

ケル、インコ株式会社製商品名）を〔A〕の固形分100重量部に対して3体積%添加して充分に攪拌した。

次に熱伝導性フィラー（〔C〕）として信越窒化ホウ素KBN(h)-10（ヘキサゴナルボロンナイトライド信越化学工業株式会社製商品名）（平均粒径：10μm、熱伝導率：0.1cal/cm·sec/°C、体積固有抵抗： $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を〔A〕の固形分100重量部に対し第1表に示す量で溶液中に添加し、更に攪拌し、数種の接着剤組成物を得た。上記接着剤組成物を、乾燥後の厚みが20μmの厚みになる様にロールコーティングで塗布し、膜状物を得た。

この膜状物を用いて、ライン巾0.1mm、ピッチ0.2mm、厚み18μmの銅回路を有する全回路巾50mmのフレキシブル回路板（FPC）同志の回路の位置合わせを行った後、150°C-20kg/cm-20秒間の加熱加圧により回路接続を行った。接着剤の有するホットメルト性により、いずれも良好に接続できた。

次に接続回路の両端に直流10V、電流180mAを印加し、接続部の温度上昇を測定した。この際、接続回路は、発砲スチロール上にセットし、FPCの上から表面温度計を用い、室内温度21～25°Cで測定した。これらの結果を第1表に示した。

実施例4～9及び比較例2

導電性フィラー〔B〕及び熱伝導性フィラー〔C〕として第1表に示したもの用いた以外は実施例1～3と同様にして組成物を作製し、特性を評価した。

すなわち第1表において〔B〕のAuコートPstとは、平均粒径6μmの架橋ポリスチレン粒子の表面にNiを無電解めっきにより構成し、更にAuの置換めっきを行い約0.2μmの金属層を形成したものである。〔C〕としては、キョーワマグ150B（酸化マグネシウム、協和化学工業株式会社製商品名）（平均粒径：0.05μm、熱伝導率：0.17cal/cm·sec/°C、体積固有抵抗： $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ）に代えた以外は、実施例1～3と同様に接着剤組成物を作製した。

$1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用した。

実施例10～12

接着剤成分〔A〕を下記の熱硬化型に代え、導電性フィラー〔B〕をAuコートPstに代え、熱伝導性フィラー〔C〕をアルミナ（昭和アルミ株式会社製AL43PC）（平均粒径：0.7μm、熱伝導率：0.086cal/cm·sec/°C、体積固有抵抗： $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ）に代えた以外は、実施例1～3と同様に接着剤組成物を作製した。

接着剤成分〔A〕としては、ニポール1032（ニトリルゴム、日本ゼオン株式会社製商品名）、ヒタノール2400（アルキルフェノール、日立化成工業株式会社製商品名）、キュアゾール2PZ（2-フェニルイミダゾール、四国化成工業株式会社製商品名）の配合物を用いた。各成分の配合比は、ニポール1032／ヒタノール2400／エビコート1001／キュアゾール2PZ=50/20/30/2とした。

得られた接着剤組成物を用いて実施例1と同様

に加熱加圧で回路接続を行った後に、130°C、1時間の熱硬化処理を行った。その後は、実施例1と同様に評価を行った。結果を第1表に示した。

第1表から明らかな如く、各実施例とともに、接続部の温度上昇抑制効果があることがわかった。

一方、比較例1及び2については、ともに接続部の温度上昇が大きいことが認められた。

なお、第1表における評価結果は、直流10V、電流180mAを印加した接続部の温度上昇を10分、30分、60分後に測定したものであり、温度上昇の測定には表面温度計（理化工業株式会社製DP-200、温度センサKST-50）を用いた。

第1表

	接着剤成分(A)	導電性フィラー(B)	熱伝導性フィラー(C)	DC10V 180mA 印加後の温度(℃)		
				10分後	30分後	60分後
比較例1	ソルブレンT-406 (70) YSポリスターS-145 (30)	ニッケル123 (3体積%) AuコートPst (3体積%)	無添加	90	91	91.5
実施例1			KBN(h)-10 (3体積%)	83	83.5	84.5
実施例2			KBN(h)-10 (20体積%)	50	50.5	51.0
実施例3			KBN(h)-10 (50体積%)	45	45	45.5
比較例2	ニボール1032 (50) ヒタノール2400 (20) エピコート1001 (30) 2PZ-CN (2)	酸化マグネシウムB (3体積%) 酸化マグネシウムB (20体積%) 酸化マグネシウムB (50体積%) 酸化マグネシウムB (3体積%) 酸化マグネシウムB (20体積%) 酸化マグネシウムB (50体積%)	無添加	85	85.5	85.5
実施例4			酸化マグネシウムB (3体積%)	81	81	81.5
実施例5			酸化マグネシウムB (20体積%)	57	57	57.5
実施例6			酸化マグネシウムB (50体積%)	51	51	51.5
実施例7			酸化マグネシウムB (3体積%)	84.5	85	85.5
実施例8			酸化マグネシウムB (20体積%)	60	60.5	61.0
実施例9			酸化マグネシウムB (50体積%)	56	56	56.5
実施例10	AuコートPst (3体積%)	アルミナ (3体積%) アルミナ (20体積%) アルミナ (50体積%)	アルミナ (3体積%)	68	68.5	69.0
実施例11			アルミナ (20体積%)	47	47.5	47.5
実施例12			アルミナ (50体積%)	42	42	42.5

〔発明の効果〕

本発明によると、微細回路接続用等の回路接続用の接着剤として、接続部の温度上昇の抑制に優れ、かつ接着剤等の他の基本特性にも優れた接着剤組成物及び接着フィルムを供給することができる。

すなわち、本発明は、回路の微細化の進む今日、極めて優れた回路接続材料を供給するものである。

代理人 弁理士 廣瀬 章

